

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/065645 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 22/34 (2006.01) B05D 7/14 (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01) C09D 5/12 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01) C09D 5/44 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) C25D 13/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/011696

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2006 (06.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 059 314.3
9. Dezember 2005 (09.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREY, Stefan

[DE/DE]; Niederkircher Strasse 11, 67146 Deidesheim
(DE). CORNEN, Sophie [FR/DE]; Benninghauserstr. 4a,
40591 Düsseldorf (DE). CZIKA, Franz-Adolf [DE/DE];
Wilhelm-Lehmbruck-Strasse 78, 41470 Neuss (DE).
DRONIOU, Patrick [FR/FR]; 5 ter rue Tilly, F-92700
Colombes (FR). HOHAGEN, Silvia [DE/DE]; Sperlings-
gasse 26, 42115 Wuppertal (DE). KUHM, Peter [DE/DE];
Clarenbachweg 3, 40724 Hilden (DE). KRÖMER, Jens
[DE/DE]; Himmelgeister Str. 193, 40225 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WET ON WET METHOD AND CHROME-FREE ACIDIC SOLUTION FOR THE CORROSION CONTROL TREAT-
MENT OF STEEL SURFACES

(54) Bezeichnung: NASS IN NASS VERFAHREN UND CHROMFREIE SAURE LÖSUNG ZUR KORROSIONSSCHUTZBE-
HANDLUNG VON STAHLÖBERFLÄCHEN

(57) Abstract: Method for the corrosion control treatment of bright metal surfaces, which at least partly represent steel surfaces, the metal surfaces being contacted with an acidic aqueous solution of a fluoro complex of at least one element M selected from the group consisting of B, Si, Ti, Zr and Hf, rinsed with water and then coated with a cathodically depositable electrodeposition coating material, a) the aqueous solution containing not more than 1 mg/l organic polymer with allylamine or vinylamine monomers, b) the aqueous solution additionally comprising at least one further component selected from the following: nitrate ions, copper ions, silver ions, vanadium or vanadate ions, bismuth ions, magnesium ions, zinc ions, manganese ions, cobalt ions, nickel ions, tin ions, buffer systems for the pH range from 2.5 to 5.5, aromatic carboxylic acids having at least two groups which contain donor atoms, silica particles having an average size below 1 µm, and c) the metal surface not being dried prior to coating with the electrodeposition coating material; acidic, chrome-free aqueous solution of a fluoro complex of at least one element M selected from the group consisting of B, Si, Ti, Zr and Hf, having a pH in the range from 2 to 5.5 for treating metal surfaces, further comprising one or more components selected from the following: tin ions, bismuth ions, buffer systems for the pH range from 2.5 to 5.5, aromatic carboxylic acids having at least two groups which contain donor atoms.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von blanken Metalloberflächen, die zumindest teilweise Stahloberflächen darstellen, wobei man die Metalloberflächen mit einer sauren wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf in Kontakt bringt, mit Wasser spült und danach mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack beschichtet, wobei a) die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer mit Allylamin- oder Vinylamin-Monomeren enthält, b) die wässrige Lösung zusätzlich mindestens eine weitere Komponente enthält, die ausgewählt ist aus: Nitrationen, Kupferionen, Silberionen, Vanadium- oder Vanadationen, Wismutionen, Magnesiumionen, Zinkionen, Manganionen, Cobaltionen, Nickelionen, Zinnionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, Kieselsäure- Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm, und c) die Metalloberfläche vor der Beschichtung mit dem Elektrotauchlack nicht getrocknet wird; Saure, chromfreie wässrige Lösung eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf mit einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5 zur Behandlung von Metalloberflächen, die zusätzlich eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus: Zinnionen, Wismutionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome aufweisen, enthält.

WO 2007/065645 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

NASS IN NASS VERFAHREN UND CHROMFREIE SAURE LÖSUNG ZUR
KORROSIONSSCHUTZBEHANDLUNG VON STAHLÖBERFLÄCHEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Produkt zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen. Weiterhin wird ein spezieller Verfahrensablauf zur Korrosionsschutzbehandlung speziell von Stahloberflächen beschrieben. Die Korrosionsschutzbehandlung ist vor allem als Vorbehandlung für eine nachfolgende kathodische Elektrotauchlackierung gedacht.

Korrosionsschutzmittel, die eine saure wässrige Lösung von Fluoro-Komplexen darstellen, sind seit langem bekannt. Sie werden zunehmend als Ersatz für Chromatierv Verfahren eingesetzt, die wegen der toxikologischen Eigenschaften von Chromverbindungen zunehmend weniger verwendet werden. In der Regel enthalten derartige Lösungen von Fluoro-Komplexen weitere korrosionsschützende Wirkstoffe, die Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung weiter verbessern.

Beispielsweise beschreibt die DE-A-19 33 013 in einem Ausführungsbeispiel eine Behandlungslösung, die eine wässrige Lösung von Ammoniumhexafluorozirkonat, Natriumnitrat, Cobaltnitrat und Natrium-m-nitrobenzolsulfonat darstellt und einen pH-Wert von 5,2 hat. Die Lösung kann zur Behandlung von Zink-, Stahl- oder Aluminiumoberflächen eingesetzt werden. EP-A-1 571 237 beschreibt eine Behandlungslösung und Behandlungsmethode für Eisen-, Zink-, Aluminium- und Magnesium-haltige Oberflächen. Diese Lösung hat einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 6 und enthält 5 bis 5.000 ppm Zirkonium und/oder Titan sowie 0,1 bis 100 ppm freies Fluorid. Zusätzlich kann die Lösung weitere Komponenten ausgewählt aus Chlorat, Bromat, Nitrit, Nitrat, Permanganat, Vanadat, Wasserstoffperoxid, Wolframat, Molybdat oder jeweils die zugehörigen Säuren enthalten. Organische Polymere können ebenfalls anwesend sein. Nach der Behandlung mit einer derartigen Lösung können die Metalloberflächen mit einer weiteren passivierenden Lö-

sung nachgespült werden. EP-A-1 405 933 offenbart eine Zusammensetzung zur Behandlung von Oberflächen von Eisen und/oder Zink, die zumindest ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf und Si sowie eine Fluorionenquelle enthält, wobei bestimmte Bedingungen an die Konzentrationsverhältnisse dieser beiden Komponenten gestellt werden. Zusätzlich kann diese Lösung dieselben weiteren Wirkstoffe wie in EP 1 571 237 enthalten. Als weitere Komponenten können Metallionen ausgewählt aus der Gruppe Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co und Zn anwesend sein. DE-A-100 10 758 offenbart eine Behandlungslösung insbesondere für Oberflächen aus Zink, Aluminium und/oder Magnesium, die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B sowie organische Polymere enthält. Zusätzlich kann die Lösung Ionen eines oder mehrerer der Metalle Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co und Ni enthalten. Weitere potentielle Zusätze sind Verbindungen, die bei der schichtbildenden Phosphatierung als Phosphatierungsbeschleuniger bekannt sind. WO 95/14539 beschreibt Behandlungslösungen für Metalloberflächen, insbesondere für Aluminium, die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn oder B sowie organische Hydroxycarbonsäuren mit mindestens 2 Hydroxylgruppen (wobei die Hydroxylgruppen der Carbonsäuregruppen nicht gezählt werden) pro Carbonsäuregruppe enthalten. Ein spezielles Beispiel einer derartigen Säure ist Gluconsäure.

In allen diesen Dokumenten wird entweder allgemein in der Beschreibung oder speziell in den Ausführungsbeispielen erwähnt, dass die mit der genannten Lösung behandelten Metalloberflächen getrocknet werden, bevor sie mit einer weiteren organischen Beschichtung wie beispielsweise einem Lack überzogen werden. Speziell bei der Herstellung, Vorbehandlung und Lackierung von Automobilkarosserien ist es jedoch wegen der kurzen Taktzeiten und einer möglichst geringen Länge der Vorbehandlungslinie erwünscht, dass die vorbehandelten Karosserien ohne Zwischentrocknung, d.h. in nassem Zustand in das Tauchlackbad eingefahren werden. Ein Trocknungsschritt, bei dem die Vorbehandlungsschicht beispielsweise durch Entwässern chemisch modifiziert und/oder verfestigt werden kann, ist dabei unerwünscht. Daher muss bei der Vorbehandlung eine korrosionsschützende Schicht erzeugt werden, die ohne eine Trocknung vor Aufbringen einer ersten

organischen Lackschicht die erforderliche Wirkung für Korrosionsschutz und Lackhaftung aufweist.

Ein Beschichtungsverfahren, das diesen Anforderungen genügt, ist in EP-A-1 433 876 beschrieben. Die Behandlung von beispielsweise Oberflächen von Stahl, Zink und Aluminium erfolgt hier mit einer Lösung, die Zr, Ti und/oder Hf sowie Fluoridionen und zusätzlich ein wasserlösliches Harz enthält, das als Polyvinyl- oder Polyallylamin angesehen werden kann. In dem einzigen Ausführungsbeispiel, das eine Lackierung der nass gehaltenen vorbehandelten Metalloberfläche beschreibt, wird eine wässrige Lösung von Fluorozirkonsäure, Polyallylamin, Zinknitrat, Kieselsäure und Ascorbinsäure eingesetzt. Hier ist zu erwarten, dass das organische Polymer eine wesentliche Komponente für die Korrosionsschutzwirkung und die Lackhaftung darstellt. Die Anwesenheit organischer Polymere in Vorbehandlungslösungen ist jedoch häufig unerwünscht, da sie zu Schwierigkeiten bei der Abwasserbehandlung führen können.

Oberflächen von Zink, Aluminium und verzinktem Stahl lassen sich mit sehr unterschiedlich zusammengesetzten wässrigen Lösungen von Fluoro-Komplexen vorbehandeln, wobei die vorstehend genannten Anforderungen eingehalten werden können. Bei nicht vorbeschichteten Stahloberflächen lassen sich die genannten Anforderungen bisher im wesentlichen nur mit einer schichtbildenden Zinkphosphatierung erfüllen. Gegenüber dem Standard der schichtbildenden Zinkphosphatierung zeigt eine Vorbehandlung mit wässrigen Lösungen von Fluoro-Komplexen signifikante Nachteile bezüglich Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung, wenn die vorbehandelten Oberflächen vor der Lackierung nicht getrocknet werden.

Dieses Problem lässt sich jedoch lösen, wenn die wässrige Lösung eines Fluoro-Komplexes bestimmte weitere Komponenten enthält. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von blanken Metalloberflächen, die zumindest teilweise Stahloberflächen darstellen, wobei man die Metalloberflächen mit einer sauren wässrigen Lösung

eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf in Kontakt bringt, mit Wasser spült und danach mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotacklack beschichtet, wobei

- a) die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer mit Allylamin- oder Vinylamin-Monomeren enthält,
- b) die wässrige Lösung zusätzlich mindestens eine weitere Komponente enthält, die ausgewählt ist aus: Nitrationen, Kupferionen, Silberionen, Vanadium- oder Vanadationen, Wismutionen, Magnesiumionen, Zinkionen, Manganionen, Cobaltionen, Nickelionen, Zinnionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivaten solcher Carbonsäuren, Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm,
- c) die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung des Fluoro-Komplexes und vor der Beschichtung mit dem kathodisch abscheidbaren Elektrotacklack nicht getrocknet wird.

Hierbei werden unter „Stahloberflächen“ Oberflächen von Stählen verstanden, die nicht deckend mit einem weiteren Metall wie beispielsweise Zink oder dessen Legierungen mit Nickel oder Aluminium beschichtet sind. Unter „blanken“ Metalloberflächen werden Metalloberflächen verstanden, die noch keine korrosionsschützende Beschichtung tragen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich also um den ersten oder einzigen Behandlungsschritt, der eine Korrosionsschutzschicht erzeugt, die wiederum als Basis für eine nachfolgende Lackierung dienen kann. Es handelt sich also nicht um eine Nachbehandlung einer zuvor erzeugten Korrosionsschutzschicht wie beispielsweise einer Phosphatschicht.

Als eine der vorstehend genannten Komponenten kann die Behandlungslösung aromatische Carbonsäuren enthalten, die dadurch charakterisiert sind, dass sie im Molekül mindestens 2 Gruppen aufweisen, die Donoratome enthalten. Donoratome sind solche Atome, die freie Elektronenpaare tragen, über die sie an Übergangsmetallionen koordinieren können. Typische Donoratome sind Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome. Die Carboxylgruppe der aromatischen Carbonsäu-

ren ist also selbst bereits eine Gruppe, die Donoratome enthält. Eine aromatische Carbonsäure, deren Molekül mindestens 2 Carboxylgruppen aufweist, fällt also unter die genannte Definition. Weiterhin fallen hierunter solche aromatischen Carbonsäuren, die außer der Carboxylgruppe beispielsweise mindestens eine Hydroxylgruppe, mindestens eine Aminogruppe oder mindestens eine Nitrogruppe tragen. Beispiele derartiger Carbonsäuren sind die unterschiedlichen Stellungsisomere der Benzoldicarbonsäure, insbesondere Phthalsäure, oder die unterschiedlichen Stellungsisomere von Hydroxy-, Amino- oder Nitrobenzoesäure.

Dabei sind allgemein solche aromatische Carbonsäuren bevorzugt, bei denen mindestens 2 Gruppen, die Donoratome enthalten, so angeordnet sind, dass über die Donoratome 5-, 6- oder 7-gliedrige Chelatkomplexe mit Übergangsmetallionen gebildet werden können. Besonders bevorzugte aromatische Carbonsäuren sind demnach: Phthalsäure, Salicylsäure, o-Aminobenzoessäure oder o-Nitrobenzoesäure. Anstelle von aromatischen Carbonsäuren, die nur einen einzigen Benzolring enthalten, können auch die entsprechenden Säuren mit kondensierten Ringsystemen, beispielsweise die von Naphthalin oder Anthracen abgeleiteten Säuren eingesetzt werden.

Dabei können auch Derivate der genannten aromatischen Carbonsäuren eingesetzt werden. Hierunter werden solche Moleküle verstanden, bei denen eines oder mehrere Wasserstoffatome der Grundform (z.B. Wasserstoffatome am aromatischen Kern, Wasserstoffatome der Hydroxy- oder Aminogruppen oder Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen) durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Die genannten Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 μm sind dem hier betroffenen Fachmann unter unterschiedlichen generischen Bezeichnungen bekannt. Beispielsweise werden sie als kolloide Kieselsäure, Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure bezeichnet. Die mittlere Teilchengröße, die vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 μm bis etwa 1 μm liegt,

lässt sich durch Lichtbeugungsmethoden oder elektronenmikroskopisch bestimmen.

Aus toxikologischen Gründen wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine wässrige Lösung eingesetzt, die im wesentlichen frei ist von Chrom(VI)-Verbindungen und die vorzugsweise überhaupt keine Chrom-Verbindungen enthält. Dabei bleiben Spuren von Chrom-Verbindungen unberücksichtigt, die durch Herauslösen aus Edelstahlbehältern in die Behandlungslösung gelangen können. Als „chrom-frei“ in diesem Sinne werden Behandlungslösungen verstanden, die nicht mehr als 1 ppm, insbesondere nicht mehr als 0,1 ppm Chrom enthalten. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Behandlungslösungen stellen keine Phosphatierlösungen dar, d. h. sie führen nicht zur Ausbildung einer amorphen oder kristallinen Phosphatschicht. Dies wird dadurch erreicht, dass die Behandlungslösungen vorzugsweise nicht mehr als 1 g/l anorganische Phosphate oder Phosphorsäure, berechnet als PO_4^{3-} , enthalten. Phosphat-Gehalte im Bereich von beispielsweise 10 bis 500 mg/l sind jedoch tolerierbar und können sogar die Wirkung der Behandlungslösung verbessern.

Die Stabilität von Konzentraten, aus denen durch Verdünnen mit Wasser die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende wässrige Behandlungslösung hergestellt werden kann, kann durch Zusatz von Verdickungs- und/oder Dispergiermittel verbessert werden. Diese Verdickungs- und/oder Dispergiermittel liegen dann in entsprechend verdünntem Zustand auch in der einsatzbereiten wässrigen Behandlungslösung vor. Ihre Anwesenheit in der Behandlungslösung ist tolerierbar, so dass eine solche Behandlungslösung in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann. Demnach kann die wässrige Behandlungslösung dadurch charakterisiert sein, dass sie nicht mehr als 1 mg/l eines anderen organischen Polymers enthält als eines solchen, das keine Allylamin- oder Vinylamin-Monomere aufweist und das bei einer Konzentration von nicht mehr als 50 g/l verdickende oder dispergierende Eigenschaften hat. Beispiele derartiger Polymere sind Polymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, Kohlehydrate oder Proteine.

Die wässrige Behandlungslösung soll nicht mehr als 1 mg/l eines organischen Polymers mit Allylamin- oder Vinylamin-Monomeren enthalten. Andere Polymere können jedoch anwesend sein. Hierunter fallen die vorstehend genannten Polymere mit verdickenden und/oder dispergierenden Eigenschaften. Außer diesen kann die Behandlungslösung weitere Polymere enthalten, deren positive Wirkung bei einer Korrosionsschutzbehandlung bekannt ist. Beispiele derartiger Polymere (einschließlich solcher mit verdickenden und/oder dispergierenden Eigenschaften) sind:

- a) Polymere oder Copolymere von ungesättigten Alkoholen oder deren Ester oder Ether,
- b) Polymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, Organophosphonsäuren, Organophosphinsäuren oder jeweils deren Salzen, Ester oder Amide,
- c) Polyaminosäuren oder Proteine oder jeweils deren Salze, Ester oder Amide,
- d) Kohlehydrate oder deren Ester (inklusive Xanthogensäure-Ester) oder Ether,
- e) Polyamine, bei denen die Stickstoffatome in die Polymerkette eingebunden sind,
- f) Polyether,
- g) Polyvinylphenole und deren Substitutionsprodukte,
- h) Epoxidharze, Aminoplastharze, Tannine, Phenol-Formaldehydharze,
- i) Polymere und Copolymere von Vinylpyrrolidon.

Sofern derartige Polymere anwesend sind, liegt ihre Konzentration in der wässrigen Behandlungslösung vorzugsweise unterhalb von 2000 mg/l. Aus sekundären technischen Gründen wie beispielsweise zur Vereinfachung der Abwasserbehandlung kann es vorteilhaft sein, auf die Anwesenheit von organischen Polymeren in der wässrigen Behandlungslösung weitgehend oder vollständig zu verzichten. Demnach ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer enthält.

Die saure Behandlungslösung weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5, insbesondere von 3,5 bis 5 auf. Vorzugsweise wird der pH-Wert auf den genannten sauren Bereich dadurch eingestellt, dass man den Fluoro-Komplex zumindest teilweise in Form einer Säure einsetzt. Er kann jedoch auch durch eine andere Säure, beispielsweise Salpetersäure, eingestellt werden.

Erfindungsgemäß sind gemäß diesem ersten Aspekt der Erfindung keine Maßnahmen erforderlich und sollen vorzugsweise sogar vermieden werden, durch die die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung des Fluoro-Komplexes und vor der Beschichtung mit dem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack getrocknet wird. Ein unbeabsichtigtes Trocknen kann jedoch bei Anlagenstillstand eintreten, wenn sich die behandelte Metalloberfläche, beispielsweise eine Automobilkarosserie oder ein Teil hiervon, zwischen dem Bad mit der wässrigen Lösung des Fluoro-Komplexes und dem Elektrotauchlack-Bad an der Luft befindet. Diese unbeabsichtigte Trocknung ist jedoch unschädlich.

Die im Merkmal b) genannten weiteren Komponenten liegen vorzugsweise in folgenden Konzentrationsbereichen vor:

Nitrationen: 0,1 bis 5000 mg/l, vorzugsweise 1 bis 3000 mg/l, insbesondere 10 bis 1000 mg/l,

Kupfer-, Silber-, Cobalt- oder Nickelionen: jeweils 0,1 bis 300 mg/l, vorzugsweise 1 bis 30 mg/l,

Vanadium- oder Vanadationen: 1 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l (als Vanadium berechnet),

Wismut-, Magnesium-, Zink-, Mangan- oder Zinnionen: jeweils 1 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5: in einer solchen Menge, dass sich der pH-Wert der Lösung bei einem Eintrag von einem Val Säure oder Lauge pro Liter Lösung um nicht mehr als 0,2 Einheiten verändert,

aromatische Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivate solcher Carbonsäuren: 0,01 bis 1000 mg/l, vorzugsweise 1 bis 500 mg/l,

Silicium in Form von Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 μm : 10 bis 1000 mg/l, vorzugsweise 50 bis 500 mg/l

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung von einer „Säure“, speziell von „Carbonsäure“ die Rede ist, so ist hierunter die freie Säure und/oder deren Anionen zu verstehen. Dem Fachmann ist bewusst, dass sich unabhängig davon, ob die Säure in freier Form oder in Form von im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen Salzen eingesetzt wird, sich ein Gleichgewicht zwischen freier Säure und Salzform einstellt, das von dem pK_S -Wert der betreffenden Säure und dem pH-Wert der wässrigen Lösung abhängt. Konzentrationsangaben sind als freie Säure gerechnet. Dasselbe gilt beispielsweise für H_2ZrF_6 oder andere Säuren, die in der wässrigen Lösung vorhanden sind.

Als Puffersystem für den genannten pH-Bereich ist insbesondere ein Essigsäure/Acetat-Puffer geeignet. Ein weiteres geeignetes Puffersystem basiert auf Kaliumhydrogenphthalat.

Vorzugsweise enthält die wässrige Lösung eine solche Menge an Fluoro-Komplex, dass die Konzentration des Metalls M im Bereich von 1 bis 5.000 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1.000 mg/l und insbesondere im Bereich von 10 bis 500 mg/l liegt. Als Metall M ist Zirkon und/oder Titan besonders bevorzugt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass in dem Fluoro-Komplex das Element M ausgewählt ist aus der Gruppe Si, Ti, Zr und Hf und dass die wässrige Lösung im Mittel mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 5 Fluorionen pro Ion des Elements M enthält. Dabei ist mit der Formulierung „im Mittel“ das rechnerische Atomverhältnis von Fluorionen zu M-Ionen in der wässrigen Lösung gemeint. Wegen der Stabilität von Fluoro-Komplexen der genannten Metalle M ist zu erwarten, dass dann, wenn die wässrige Lösung weniger als 6 Fluorionen pro M-Ion enthält, die Fluorionen nahezu vollständig an die M-Ionen in Form von Fluoro-Komplexen gebunden sind. In diesem Fall sollte also das Fluorid im wesentlichen vollständig als „komplexes Fluorid“ vorliegen.

Die wässrige Lösung kann jedoch auch mehr Fluoridionen enthalten als zur vollständigen Bildung von Hexafluoro-Komplexen erforderlich ist. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass im Fluoro-Komplex 6 Fluorionen pro M-Ion vorliegen und dass die überschüssigen Fluoridionen als sogenanntes „freies Fluorid“ vorliegen. Dies kann beispielsweise in Form von HF und/oder wasserlöslichen Salzen hiervon der Fall sein. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass im Fluoro-Komplex 6 Fluorionen pro Ion des Metalls M (M ausgewählt aus Si, Ti, Zr, Hf) vorliegen und dass die wässrige Lösung darüber hinaus noch 1 bis 1.000 mg/l Fluoridionen enthält, die nicht an Zirkon gebunden sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung mindestens 0,1 mg/l, vorzugsweise mindestens 1 mg/l und insbesondere mindestens 10 mg/l Nitrationen. Die Obergrenze der Nitrationen-Konzentration wählt man eher aus ökonomischen als aus technischen Gründen, wobei unter die ökonomischen Gründe auch die Kosten für die Abwasserentsorgung fallen. Beispielsweise kann als Obergrenze der Nitrationen-Konzentration 5000 mg/l, vorzugsweise 3000 mg/l und insbesondere 1000 mg/l gewählt werden. Als weitere bevorzugte Komponente gemäß Merkmal b) kann die wässrige Lösung Kupfer- und/oder Silberionen enthalten. Diese können anstelle der Nitrationen oder zusammen mit diesen anwesend sein. In dieser Ausführungsform enthält die wässrige Lösung vorzugsweise 0,1 bis 300 mg/l, insbesondere 1 bis 30 mg/l Kupfer- und/oder Silberionen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung mindestens eine aromatische Carbonsäure, wie weiter oben definiert, oder Derivate hiervon. Salicylsäure ist besonders bevorzugt. Die aromatische Carbonsäure kann gemeinsam mit den Nitrationen und/oder den Kupfer- und/oder Silberionen anwesend sein. Sie ist vorzugsweise in einer Konzentration von mindestens 0,1 mg/l, vorzugsweise mindestens 1 mg/l und insbesondere mindestens 10 mg/l anwesend. Die Obergrenze der Konzentration ist wiederum eher ökonomisch als technisch bedingt. Beispielsweise kann als Konzentrations-Obergrenze der aromati-

schen Carbonsäure 1000 mg/l, vorzugsweise 500 mg/l und insbesondere 400 mg/l gewählt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Behandlungslösung ein Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, wie vorstehend beschrieben.

Bevorzugt einzusetzende wässrige Behandlungslösungen enthalten demnach mindestens eine der vorstehend näher beschriebenen Komponenten: Nitrationen, Kupfer- und/oder Silberionen, aromatische Carbonsäuren, Kielsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm und/oder ein Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5. Dabei können auch 2 oder mehrere dieser Komponenten gemeinsam vorliegen. Die Anwesenheit weiterer Komponenten zusätzlich zu den 5 genannten bevorzugten kann sich günstig auf Korrosionsschutz und Lackhaftung auswirken. Beispielsweise können zusätzlich zu einer oder mehreren der 5 vorstehend genannten Komponenten (Nitrationen, Kupfer- und/oder Silberionen, aromatische Carbonsäuren, Kielsäure-Partikel, Puffersystem) noch eine oder mehrere der folgenden Komponenten vorhanden sein: Vanadium- oder Vanadationen, Cobaltionen, Nickelionen, Manganionen, Zinnionen, Wismutionen, Magnesiumionen und Zinkionen. Deren bevorzugte Konzentrationsbereiche wurden vorstehend bereits angegeben. Besonders bevorzugt ist hierbei eine Behandlungslösung, die zusätzlich zu mindestens einer der genannten 5 bevorzugten Komponenten (Nitrationen, Kupfer- und/oder Silberionen, aromatische Hydroxycarbonsäuren, Kielsäure-Partikel, Puffersystem) sowohl Zinkionen als auch Magnesiumionen enthält.

Weiterhin kann die wässrige Behandlungslösung zusätzlich Aluminiumionen enthalten. Diese können in Form löslicher Salze, beispielsweise in Form der Nitrate eingebracht werden. In diesem Falle enthält die wässrige Behandlungslösung vorzugsweise 1 bis 1.000 mg/l, insbesondere 10 bis 500 mg/l Aluminiumionen. Aluminiumionen können als „Fänger“ für überschüssige freie Fluoridionen dienen, da sie mit diesen stabile Fluorokomplexe bilden. Freie Fluoridionen entstehen in der

wässrigen Behandlungslösung dadurch, dass sich das Metall M, beispielsweise Zirkonium, vermutlich in Form von Oxiden, auf den behandelten Metalloberflächen niederschlägt. Die ursprünglich an das Metall M gebundenen Fluoridionen werden hierbei frei. Die durch freie Fluoridionen erhöhte Beizwirkung der wässrigen Lösung kann durch Anwesenheit der Aluminiumionen in Folge der Komplexbildung reduziert werden.

Zusätzlich zu den bereits genannten Komponenten kann die wässrige Behandlungslösung Verbindungen enthalten, die bei der schichtbildenden Phosphatierung als so genannte „Beschleuniger“ eingesetzt werden. Diese Beschleuniger haben die Eigenschaft, Wasserstoffatome, die beim Beizangriff der Säure auf die Metalloberfläche entstehen, abzufangen. Diese auch als „Depolarisation“ bezeichnete Reaktion erleichtert den Angriff der sauren Behandlungslösung auf die Metalloberfläche und beschleunigt hierdurch die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht. Beispielsweise können Beschleuniger eingesetzt werden, die in dem vorstehend genannten Dokument DE-A-199 33 189 aufgeführt sind:

- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
- 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
- 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
- 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
- 0,01 bis 3 g/l, vorzugsweise bis 0,5 g/l Nitroguanidin
- 1 bis 500 mg/l Nitriten
- 0,5 bis 5 g/l Chlorationen.

Aus dem vorstehend genannten Dokument EP-A-1 571 237 ist es bekannt, die behandelte Metalloberfläche nach der Behandlung mit der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes mit einer wässrigen Lösung nachzuspülen, die eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Verbindungen oder Salzen der Elemente Cobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Titan und Zirkon und/oder aus wasserlöslichen oder

wasserdispersierbaren organischen Polymeren enthält. Durch diese Nachspülung wird Korrosionsschutz und Lackhaftung weiter verbessert. Eine derartige Nachspülung wirkt sich auch im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens positiv aus. Demnach umfasst die vorliegende Erfindung auch eine Verfahrensvariante, bei der man die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes und vor dem Beschichten mit dem kathodisch abscheidbaren Elektrotacklack mit einer wässrigen Lösung nachspült, die eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Verbindungen oder Salzen der Elemente Cobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Titan und Zirkon und/oder von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren organischen Polymeren enthält.

Im Rahmen der Untersuchungen, die zu dem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensablauf führten, wurde deutlich, dass ein Zusatz von einer oder mehreren Komponenten ausgewählt aus Zinnionen, Wismutionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren oder Derivaten hiervon die Korrosionsschutzwirkung von wässrigen Lösungen von Fluoro-Komplexen für Oberflächen aus Stahl, Aluminium, Zink und verzinktem Stahl generell verbessert. Dies gilt unabhängig davon, ob die Oberflächen zwischen dem Kontakt mit dieser Lösung und einer nachfolgenden Lackierung getrocknet werden oder nicht. Derartige Behandlungslösungen sind also nicht nur im Rahmen der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensfolge vorteilhaft einsetzbar, sondern zeigen eine positive Wirkung für Korrosionsschutz und Lackhaftung von Metalloberflächen allgemein.

Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt also in der Bereitstellung einer sauren, chromfreien wässrigen Lösung mindestens eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf mit einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5 zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus: Zinnionen, Wismutionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivaten solcher Carbonsäuren enthält.

Als eine der vorstehend genannten Komponenten kann die Behandlungslösung aromatische Carbonsäuren enthalten, die dadurch charakterisiert sind, dass sie im Molekül mindestens 2 Gruppen aufweisen, die Donoratome enthalten. Donoratome sind solche Atome, die freie Elektronenpaare tragen, über die sie an Übergangsmetallionen koordinieren können. Typische Donoratome sind Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome. Die Carboxylgruppe der aromatischen Carbonsäuren ist also selbst bereits eine Gruppe, die Donoratome enthält. Eine aromatische Carbonsäure, deren Molekül mindestens 2 Carboxylgruppen aufweist, fällt also unter die genannte Definition. Weiterhin fallen hierunter solche aromatischen Carbonsäuren, die außer der Carboxylgruppe beispielsweise mindestens eine Hydroxylgruppe, mindestens eine Aminogruppe oder mindestens eine Nitrogruppe tragen. Beispiele derartiger Carbonsäuren sind die unterschiedlichen Stellungsisomere der Benzoldicarbonsäure, insbesondere Phthalsäure oder die unterschiedlichen Stellungsisomere von Hydroxy-, Amino- oder Nitrobenzoesäure.

Dabei sind allgemein solche aromatische Carbonsäuren bevorzugt, bei denen mindestens 2 Gruppen, die Donoratome enthalten, so angeordnet sind, dass über die Donoratome 5-, 6- oder 7-gliedrige Chelatkomplexe mit Übergangsmetallionen gebildet werden können. Besonders bevorzugte aromatische Carbonsäuren sind demnach: Phthalsäure, Salicylsäure, o-Aminobenzoessäure oder o-Nitrobenzoesäure. Anstelle von aromatischen Carbonsäuren, die nur einen einzigen Benzolring enthalten, können auch die entsprechenden Säuren mit kondensierten Ringsystemen, beispielsweise die von Naphthalin oder Anthracen abgeleiteten Säuren eingesetzt werden.

Dabei können auch Derivate der genannten Carbonsäuren eingesetzt werden. Hierunter werden solche Moleküle verstanden, bei denen eines oder mehrere Wasserstoffatome der Grundform (z.B. Wasserstoffatome am aromatischen Kern, Wasserstoffatome der Hydroxy- oder Aminogruppen oder Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen) durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Für diesen zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung gelten die vorstehend gemachten Erläuterungen zu den essentiellen oder weiteren fakultativen Komponenten entsprechend:

Aus toxikologischen Gründen wird eine wässrige Lösung eingesetzt, die im wesentlichen frei ist von Chrom(VI)-Verbindungen und die vorzugsweise überhaupt keine Chrom-Verbindungen enthält. Dabei bleiben Spuren von Chrom-Verbindungen unberücksichtigt, die durch Herauslösen aus Edelstahlbehältern in die Behandlungslösung gelangen können. Als „chromfrei“ in diesem Sinne werden Behandlungslösungen verstanden, die nicht mehr als 1 ppm, insbesondere nicht mehr als 0,1 ppm Chrom enthalten. Die erfindungsgemäßen Behandlungslösungen stellen keine Phosphatierlösungen dar, d. h. sie führen nicht zur Ausbildung einer amorphen oder kristallinen Phosphatschicht. Dies wird dadurch erreicht, dass die Behandlungslösungen vorzugsweise nicht mehr als 1 g/l anorganische Phosphate oder Phosphorsäure, berechnet als PO_4^{3-} , enthalten. Phosphat-Gehalte im Bereich von beispielsweise 10 bis 500 mg/l sind jedoch tolerierbar und können sogar die Wirkung der Behandlungslösung verbessern.

Die saure Behandlungslösung weist einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5, insbesondere von 3,5 bis 5 auf. Vorzugsweise wird der pH-Wert auf den genannten sauren Bereich dadurch eingestellt, dass man den Fluoro-Komplex zumindest teilweise in Form einer Säure einsetzt. Er kann jedoch auch durch eine andere Säure, beispielsweise Salpetersäure, eingestellt werden.

Die eine oder mehrere essentiellen Komponententen liegen vorzugsweise in folgenden Konzentrationsbereichen vor:

Zinnionen: 1 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Wismutionen: 1 bis 2000, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5: in einer solchen Menge, dass sich der pH-Wert der Lösung bei einem Eintrag von einem Val Säure oder Lauge pro Liter Lösung um nicht mehr als 0,2 Einheiten verändert,

aromatische Carbonsäuren: 0,1 bis 1000, vorzugsweise 1 bis 500 mg/l.

Zusätzlich kann diese wässrige Lösung eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthalten:

Nitrationen: 0,1 bis 5000 mg/l, vorzugsweise 1 bis 1000 mg/l,

Kupfer- Cobalt-, Nickel- und/oder Silberionen: jeweils 0,1 bis 300 mg/l, vorzugsweise 1 bis 30 mg/l,

Vanadium- oder Vanadationen: 1 bis 2000, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l (als Vanadium berechnet),

Magnesiumionen: 1 bis 2000, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Manganionen: 1 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Zinkionen: 1 bis 2000, vorzugsweise 5 bis 500 mg/l,

Hierbei kann es bevorzugt sein, dass die wässrige Lösung zusätzlich zu mindestens einer der genannten essentiellen Komponenten (Zinnionen, Wismutionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren oder Derivaten hiervon) sowohl Zinkionen als auch Magnesiumionen enthält. Weiterhin ist die Anwesenheit von Kupfer- und/oder Silberionen bevorzugt.

Als Puffersystem für den genannten pH-Bereich ist insbesondere ein Essigsäure/Acetat-Puffer geeignet. Ein weiteres geeignetes Puffersystem basiert auf Kaliumhydrogenphthalat.

Vorzugsweise enthält die wässrige Lösung eine solche Menge an Fluoro-Komplex, dass die Konzentration des Metalls M im Bereich von 1 bis 5.000 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1.000 mg/l und insbesondere im Bereich von 10 bis 500 mg/l liegt. Als Metall M ist Zirkon und/oder Titan besonders bevorzugt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass in dem Fluoro-Komplex das Element M ausgewählt ist aus der Gruppe Si, Ti, Zr und Hf und dass die wässrige Lösung im Mittel mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 5 Fluorionen pro Ion des Elements M enthält. Dabei ist mit der Formulierung „im Mittel“ das rechnerische Atomverhältnis von Fluorionen zu M-Ionen in der wässrigen Lösung gemeint. Wegen der Stabilität von Fluoro-Komplexen der genannten Metalle M ist

zu erwarten, dass dann, wenn die wässrige Lösung weniger als 6 Fluorionen pro M-Ion enthält, die Fluorionen nahezu vollständig an die M-Ionen in Form von Fluoro-Komplexen gebunden sind. In diesem Fall sollte also das Fluorid im wesentlichen vollständig als „komplexes Fluorid“ vorliegen.

Die wässrige Lösung kann jedoch auch mehr Fluoridionen enthalten als zur vollständigen Bildung von Hexafluoro-Komplexen erforderlich ist. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass im Fluoro-Komplex 6 Fluorionen pro M-Ion vorliegen und dass die überschüssigen Fluoridionen als so genanntes „freies Fluorid“ vorliegen. Dies kann beispielsweise in Form von HF und/oder wasserlöslichen Salzen hiervon der Fall sein. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass im Fluoro-Komplex 6 Fluorionen pro Ion des Metalls M (M ausgewählt aus Si, Ti, Zr, Hf) vorliegen und dass die wässrige Lösung darüber hinaus noch 1 bis 1.000 mg/l Fluoridionen enthält, die nicht an Zirkon gebunden sind.

Wenn im Rahmen des zweiten Aspekts der der vorliegenden Erfindung von einer „Säure“, speziell von „Carbonsäure“ die Rede ist, so ist hierunter die freie Säure und/oder deren Anionen zu verstehen. Dem Fachmann ist bewusst, dass sich unabhängig davon, ob die Säure in freier Form oder in Form von im angegebenen Konzentrationsbereich löslichen Salzen eingesetzt wird, sich ein Gleichgewicht zwischen freier Säure und Salzform einstellt, das von dem pK_S -Wert der betreffenden Säure und dem pH-Wert der wässrigen Lösung abhängt. Konzentrationsangaben sind als freie Säure gerechnet. Dasselbe gilt beispielsweise für H_2ZrF_6 oder andere Säuren, die in der wässrigen Lösung vorhanden sind.

In einer im zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung mindestens eine aromatische Carbonsäure, vorzugsweise Salicylsäure, oder Derivate hiervon. Diese kann gemeinsam mit den Wismutionen und/oder dem Puffersystem anwesend sein. Sie ist vorzugsweise in einer Konzentration von mindestens 0,1 mg/l, vorzugsweise mindestens 1 mg/l und insbesondere mindestens 10 mg/l anwesend. Die Obergrenze der Konzentra-

tion ist wiederum eher ökonomisch als technisch bedingt. Beispielsweise kann als Konzentrations-Obergrenze der aromatischen Hydroxycarbonsäure 1000 mg/l, vorzugsweise 500 mg/l und insbesondere 400 mg/l gewählt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im Rahmen des zweiten Aspekts der Erfindung enthält die wässrige Behandlungslösung ein Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, wie vorstehend beschrieben.

Weiterhin kann die wässrige Behandlungslösung zusätzlich Aluminiumionen enthalten. Diese können in Form löslicher Salze, beispielsweise in Form der Nitrate eingebracht werden. In diesem Falle enthält die wässrige Behandlungslösung vorzugsweise 1 bis 1.000 mg/l, insbesondere 10 bis 500 mg/l Aluminiumionen. Aluminiumionen können als „Fänger“ für überschüssige freie Fluoridionen dienen, da sie mit diesen stabile Fluorokomplexe bilden. Freie Fluoridionen entstehen in der wässrigen Behandlungslösung dadurch, dass sich das Metall M, beispielsweise Zirkonium, vermutlich in Form von Oxiden, auf den behandelten Metalloberflächen niederschlägt. Die ursprünglich an das Metall M gebundenen Fluoridionen werden hierbei frei. Die durch freie Fluoridionen erhöhte Beizwirkung der wässrigen Lösung kann durch Anwesenheit der Aluminiumionen in Folge der Komplexbildung reduziert werden.

Zusätzlich zu den bereits genannten Komponenten gemäß zweitem Aspekt der Erfindung kann die wässrige Behandlungslösung Verbindungen enthalten, die bei der schichtbildenden Phosphatierung als so genannte „Beschleuniger“ eingesetzt werden. Diese Beschleuniger haben die Eigenschaft, Wasserstoffatome, die beim Beizangriff der Säure auf die Metalloberfläche entstehen, abzufangen. Diese auch als „Depolarisation“ bezeichnete Reaktion erleichtert den Angriff der sauren Behandlungslösung auf die Metalloberfläche und beschleunigt hierdurch die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht. Beispielsweise können Beschleuniger eingesetzt werden, die in dem vorstehend genannten Dokument DE-A-199 33 189 aufgeführt sind:

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
0,01 bis 3 g/l, vorzugsweise bis 0,5 g/l Nitroguanidin
1 bis 500 mg/l Nitriten
0,5 bis 5 g/l Chlorationen.

Weiterhin kann die Behandlungslösung organische Polymere enthalten, deren positive Wirkung bei einer Korrosionsschutzbehandlung bekannt ist. Beispiele derartiger Polymere sind:

- a) Polymere oder Copolymere von ungesättigten Alkoholen oder deren Ester oder Ether,
- b) Polymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, Organophosphonsäuren, Organophosphinsäuren oder jeweils deren Salze, Ester oder Amide,
- c) Polyaminosäuren oder Proteine oder jeweils deren Salze, Ester oder Amide,
- d) Kohlehydrate oder deren Ester (inklusive Xanthogensäure-Ester) oder Ether,
- e) Polyamine, bei denen die Stickstoffatome in die Polymerkette eingebunden sind,
- f) Polyether,
- g) Polyvinylphenole und deren Substitutionsprodukte,
- h) Epoxidharze, Aminoplastharze, Tannine, Phenol-Formaldehydharze,
- i) Polymere und Copolymere von Vinylpyrrolidon.

Sofern derartige Polymere anwesend sind, liegt ihre Konzentration in der wässrigen Behandlungslösung vorzugsweise unterhalb von 2000 mg/l. Aus sekundären technischen Gründen wie beispielsweise zur Vereinfachung der Abwasserbehandlung kann es vorteilhaft sein, auf die Anwesenheit von organischen Po-

lymeren in der wässrigen Behandlungslösung weitgehend oder vollständig zu verzichten. Demnach ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer enthält. Unter dieser Bedingung ist es weiterhin bevorzugt, dass die wässrige Lösung zusätzlich 10 bis 1.000 mg/l, vorzugsweise 50 bis 500 mg/l Silizium in Form von Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm enthält. Die genannten Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm sind dem hier betroffenen Fachmann unter unterschiedlichen generischen Bezeichnungen bekannt. Beispielsweise werden sie als kolloide Kieselsäure, Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure bezeichnet. Die mittlere Teilchengröße, die vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 µm bis etwa 1 µm liegt, lässt sich durch Lichtbeugungsmethoden oder elektronenmikroskopisch bestimmen.

Die Behandlungslösung gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann am Einsatzort durch Auflösen der genannten Komponenten in Wasser und Einstellen des pH-Werts hergestellt werden. Diese Vorgehensweise ist in der Praxis jedoch unüblich. Stattdessen werden in der Praxis üblicherweise wässrige Konzentrate zur Verfügung gestellt, aus denen am Einsatzort durch Verdünnen mit Wasser und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Werts die anwendungsfertige wässrige Behandlungslösung hergestellt. Dementsprechend gehört ein wässriges Konzentrat, das beim Verdünnen mit Wasser um einen Faktor von etwa 10 bis etwa 100, insbesondere um einen Faktor im Bereich von etwa 20 bis etwa 50 und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Wertes eine saure, chromfreie, wässrige Lösung von Fluoro-Komplexen gemäß vorstehender Beschreibung des zweiten Aspekts der Erfindung ergibt.

Die Konzentrate können zur Stabilisierung Polymere mit verdickenden und/oder dispergierenden Eigenschaften enthalten. Beispiele derartiger Polymere sind Polymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, Kohlehydrate oder Proteine. Diese können in einer Konzentration bis zu 50 g/l anwesend sein.

Aus Stabilitätsgründen sind derartige Konzentrate oft so eingestellt, dass beim Verdünnen mit Wasser der pH-Wert nicht unmittelbar im erforderlichen Bereich liegt. In diesem Fall muss nach dem Verdünnen mit Wasser der pH-Wert entweder nach unten oder nach oben korrigiert werden. Ein Einstellen nach unten erfolgt durch Zugabe einer Säure, wobei sich im vorliegenden Fall entweder die Säureform des Fluoro-Komplexes des Metalls M oder Salpetersäure anbietet. Eine Einstellung des pH-Wertes nach oben kann mit einer beliebigen basischen Substanz erfolgen, beispielsweise mit einer Lösung von Alkalimetallhydroxiden oder -carbonaten, Ammoniak oder organischen Aminen. Zum Erhöhen des pH-Wertes können jedoch auch basisch wirkende Verbindungen oder Salze, wie beispielsweise Oxide, Hydroxide oder Carbonate von Metallen eingesetzt werden, die mögliche Wirkkomponenten in der Behandlungslösung darstellen. Beispielsweise können hier für Oxide, Hydroxide oder Carbonate von Magnesium oder Zink verwendet werden.

Zum zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung gehört weiterhin ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von blanken Metalloberflächen, wobei man die Metalloberflächen mit einer vorstehend beschriebenen wässrigen Lösung gemäß zweitem Aspekt der Erfindung in Kontakt bringt.

Dabei kann es bevorzugt sein, dass man die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes mit einer wässrigen Lösung nachspült, die eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Verbindungen oder Salzen der Elemente Cobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Titan und Zirkon und/oder aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren organischen Polymeren enthält.

Der Begriff der „blanken“ Metalloberfläche wurde weiter oben im Zusammenhang mit dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung erläutert. Diese Erläuterung gilt auch für den zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung entsprechend.

Unabhängig davon, ob die Behandlung der Metalloberfläche mit der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes entsprechend der Verfahrensfolge gemäß dem

ersten Aspekt der Erfindung oder mit einer wässrigen Lösung gemäß zweitem Aspekt der Erfindung erfolgt, gilt für diesen Verfahrensschritt allgemein:

Man bringt die blanke Metalloberfläche für eine Zeit im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten mit der sauren wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes in Kontakt. Dies kann beispielsweise durch Eintauchen in die Behandlungslösung oder durch Besprühen mit der Behandlungslösung erfolgen. Die Temperatur der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 15 bis 60 °C, insbesondere im Bereich von 25 bis 50 °C. Nach diesem Kontakt wird vorzugsweise mit Wasser, insbesondere mit vollentsalztem Wasser nachgespült. Hieran kann sich fakultativ die vorstehend beschriebene Nachspülung anschließen. In diesem Falle wird anschließend nochmals mit Wasser gespült.

In der Verfahrensfolge gemäß erstem Aspekt der vorstehenden Erfindung werden die behandelten Metalloberflächen ohne Trocknung in ein Bad zur kathodischen Elektrotauchlackierung überführt. Bei der Behandlung mit einer Lösung von Fluoro-Komplexen gemäß zweitem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann man genau so verfahren. Man kann aber auch die behandelten Metalloberflächen trocknen, bevor man sie mit einem kathodischen Elektrotauchlack oder mit einem anderen Lack wie beispielsweise einem Pulverlack beschichtet.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele zeigen die technischen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der neuen erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungslösung.

Als Substrat für die nachstehenden Versuche wurden Probebleche aus kalt gewalztem Stahl eingesetzt, wie er im Automobilbau verwendet wird. Alle Verfahrensschritte wurden als Tauchverfahren durchgeführt. Abkürzungen: VE-Wasser = vollentsalztes Wasser, RT = Raumtemperatur, Min. = Minuten, KTL = kathodische Elektrotauchlackierung.

Tabelle 1: Allgemeiner Verfahrensablauf.

Prozessschritt	Badzusammensetzung	Badtemperatur	pH-Wert	Behandlungsdauer
Reinigung	Alkalischer Reiniger der Anmelderin: 3% Ridoline ^R 1562 + 0,3% Ridosol ^R 1561	60 °C	Alkalisch	5 Min.
Spüle	Betriebswasser	RT		1 Min.
Spüle	VE-Wasser	RT		1 Min.
Vorbehandlung	Gemäß Tabellen (Zirkon wird als H ₂ ZrF ₆ eingesetzt)	30 °C	Gemäß Tabellen	3 Min.
Spüle	VE-Wasser	RT		0,5 Min.
Fakultative Trocknung (vergl. Tabellen)	Trockenschrank	50 °C		60 Min.
KTL	Elektrotauchlack "Cathoguard ^R " 310 der Firma BASF			

Tabelle 2:

Badzusammensetzung zur Vorbehandlung in der Verfahrensfolge gemäß Tabelle 1 mit Trocknung nach Vorbehandlung und Korrosionsergebnisse:

Wechselklimatest nach VDA 621-415: Korrosion am Schnitt nach 70 Tagen in mm, und Steinschlag nach 70 Tagen, Skala von 0,5-5 gemäß DIN 55996-1 (je kleiner, desto besser)

Badzusammensetzung	Wechselklimatest: Korrosion	Wechselklimatest: Steinschlag
Vergleich 1: 150 mg/l Zr, pH 4,	3,4	4,5
Beispiel 1: 150 mg/l Zr + 50 mg/l Salicylsäure, pH 4,	1,6	4,0
Beispiel 2: 150 mg/l Zr + 200 mg/l Salicylsäure, pH 4,	1,9	3,5
Vergleich 2: 150 mg/l Zr + 200 mg/l Zitronensäure, pH 4	9,3	5,0

Ergebnis:

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 belegen den günstigen Effekt eines Zusatzes von Salicylsäure, wenn die Vorbehandlungsschicht getrocknet wird (zweiter Aspekt der Erfindung). Demgegenüber wirkt sich ein Zusatz von Zitronensäure (Vergleich 2) eher negativ aus.

Tabelle 3:

Badzusammensetzung zur Vorbehandlung in der Verfahrensfolge gemäß Tabelle 1 ohne Trocknung nach Vorbehandlung („nass in nass“) und Korrosionsergebnisse:

Wechselklimatetest nach VDA 621-415: Korrosion am Schnitt nach 35 Tagen in mm.

Badzusammensetzung	Wechselklimatetest: Korrosion
Vergleich 3: 150 mg/l Zr, pH 4	1,5
Beispiel 3: 150 mg/l Zr, 400 mg/l Nitrat (eingesetzt als Salpetersäure), 200 mg/l Si (eingesetzt als kolloide Kieselsäure), pH 4	1,3

Ergebnis:

Das erfindungsgemäße Beispiel 3 belegt den günstigen Effekt eines Zusatzes von Nitrat und Kieselsäure, wenn die Vorbehandlungsschicht nicht getrocknet wird (erster Aspekt der Erfindung).

Tabelle 4:

Im Verfahrensablauf nach Tabelle 1 wurde zur Vorbehandlung (Behandlungsdauer: 5 Min.) folgende Behandlungslösung eingesetzt, wobei zum einen (Vergleich 4) nach der Vorbehandlung getrocknet wurde und zum anderen (Beispiel 4) nach der Vorbehandlung und vor der Tauchlackierung nicht getrocknet wurde: 150 mg/l Zr, 400 mg/l Nitrat (eingesetzt als Salpetersäure), 200 mg/l Si (eingesetzt als kolloide Kieselsäure), pH 3,8.

Wechselklimatest nach VDA 621-415: Korrosion am Schnitt nach 70 Tagen in mm:

Badzusammensetzung	Wechselklimatest: Korrosion
Vergleich 4 (mit Trocknung)	3,9 mm
Beispiel 4 (ohne Trocknung)	3,6 mm

Ergebnis:

Das erfindungsgemäße Beispiel 4 zeigt, dass bei Anwesenheit von Nitrat und Kieselensäure beim Unterlassen der Trocknung bessere Ergebnisse erzielt werden als mit Trocknung (erster Aspekt der Erfindung)

Tabelle 5:

Badzusammensetzung zur Vorbehandlung in der Verfahrensfolge gemäß Tabelle 5 ohne Trocknung („nass in nass“) nach Vorbehandlung und Korrosionsergebnisse:

Wechselklimatest nach VDA 621-415:

Korrosion am Schnitt nach 70 Tagen in mm, und Steinschlag nach 70 Tagen, Skala von 0,5 bis 5 gemäß DIN 55996-1 (je kleiner, desto besser).

Badzusammensetzung	Wechselklimatest: Korrosion	Wechselklimatest: Steinschlag
Vergleich 5 150 mg/l Zr, pH 4	3,1	4,5
Beispiel 5 150 mg/l Zr + 20 mg/l Cu, pH 4	1,3	3,7
Beispiel 6 150 mg/l Zr + 20 mg/l Cu + 200 mg/l Si, pH 4	1,1	3,2

Ergebnis:

Das erfindungsgemäße Beispiel 5 belegt, dass die Zugabe von 20 mg/l Kupfer (als $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) zum Konversionsbad im „nass-in-nass“-Verfahren deutlich günstigere

Unterwanderungswerte im Wechselklimatetest liefert. Die weitere Zugabe von 200 mg/l Silicium in Form kolloider Kieselsäure (Beispiel 6) liefert eine deutliche Verbesserung des K-Wertes im Steinschlagtest.

Tabelle 6:

Badzusammensetzung zur Vorbehandlung in der Verfahrensfolge gemäß Tabelle 1 ohne Trocknung („nass in nass“) nach Vorbehandlung und Korrosionsergebnisse:

Wechselklimatetest nach VDA 621-415: Korrosion am Schnitt nach 70 Tagen in mm, und Steinschlag nach 70 Tagen, Skala von 0,5 bis 5 gemäß DIN 55996-1 (je kleiner, desto besser).

Badzusammensetzung	Wechselklimatetest: Korrosion	Wechselklimatetest: Steinschlag
Beispiel 7 150 mg/l Zr + 5 mg/l Cu + 50 mg/l Si, pH 4	0,9	3,7
Beispiel 8 150 mg/l Zr + 5 mg/l Cu + 50 mg/l Si + 50 mg Nitroguanidin, pH 4	0,7	2,3

Ergebnis:

Die erfindungsgemäßen Beispiele 7 und 8 zeigen im Vergleich, dass die Zugabe des Beschleunigers Nitroguanidin (50 mg/l) zum Konversionsbad eine weitere Verbesserung im Wechselklimatetest bezüglich der korrosiven Lackunterwanderung bedingt und auch im Steinschlagtest deutlich kleinere K-Werte resultieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von blanken Metalloberflächen, die zumindest teilweise Stahloberflächen darstellen, wobei man die Metalloberflächen mit einer sauren wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf in Kontakt bringt, mit Wasser spült und danach mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack beschichtet, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer mit Allylamin- oder Vinylamin-Monomeren enthält,
 - b) die wässrige Lösung zusätzlich mindestens eine weitere Komponente enthält, die ausgewählt ist aus: Nitrationen, Kupferionen, Silberionen, Vanadium- oder Vanadationen, Wismutionen, Magnesiumionen, Zinkionen, Manganionen, Cobaltionen, Nickelionen, Zinnionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivaten solcher Carbonsäuren, Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 µm,
 - c) die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung des Fluoro-Komplexes und vor der Beschichtung mit dem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack nicht getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l eines anderen organischen Polymers enthält als eines solchen, das keine Allylamin- oder Vinylamin-Monomere aufweist und das bei einer Konzentration von nicht mehr als 50 g/l verdickende oder dispergierende Eigenschaften hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l eines anderen organischen Polymers enthält als eines solchen, das keine Allylamin- oder Vinylamin-Monomere aufweist und das ausgewählt ist aus:

- a) Polymeren oder Copolymeren von ungesättigten Alkoholen oder deren Ester oder Ether,
 - b) Polymeren oder Copolymeren von ungesättigten Carbonsäuren, Organophosphonsäuren, Organophosphinsäuren oder jeweils deren Salzen, Ester oder Amiden,
 - c) Polyaminosäuren oder Proteine oder jeweils deren Salzen, Ester oder Amiden,
 - d) Kohlehydraten oder deren Ester oder Ether,
 - e) Polyaminen, bei denen die Stickstoffatome in die Polymerkette eingebunden sind,
 - f) Polyether,
 - g) Polyvinylphenolen und deren Substitutionsprodukten,
 - h) Epoxidharzen, Aminoplastharzen, Tanninen, PhenolFormaldehydharzen,
 - i) Polymeren und Copolymeren von Vinylpyrrolidon,
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung eine solche Menge an Fluoro-Komplex enthält, dass die Konzentration des Elements M im Bereich von 1 bis 5000 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1000 mg/l und insbesondere im Bereich von 10 bis 500 mg/l liegt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Fluoro-Komplex das Element M ausgewählt ist aus der Gruppe Si, Ti, Zr und Hf und dass die wässrige Lösung im Mittel mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 5 Fluorionen pro Ion des Elements M enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Fluoro-Komplex sechs Fluorionen pro Ion des Elements M vorliegen und dass die wässrige Lösung darüber hinaus noch 1 bis 1000 mg/l Fluoridionen enthält, die nicht an das Element M gebunden sind.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Carbonsäure ausgewählt ist aus Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrocarbonsäuren und Carbonsäuren mit mindestens zwei Carboxylgruppen, oder Derivaten hiervon.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 10 bis 500 mg/l Nitroguanidin enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 0,1 bis 5000 mg/l Nitrationen enthält.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 0,1 bis 300 mg/l, vorzugsweise 1 bis 30 mg/l Kupfer- und/oder Silberionen enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 0,1 bis 1000 mg/l der genannten aromatischen Carbonsäure oder Derivaten hiervon enthält.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung ein Puffersystem für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5 enthält.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 10 bis 1000 mg/l, vorzugsweise 50

bis 500 mg/l Silicium in Form von Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 μm enthält.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung eines Fluoro-Komplexes und vor dem Beschichten mit dem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack mit einer wässrigen Lösung nachspült, die eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Verbindungen oder Salzen der Elemente Cobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Titan und Zirkon und/oder aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren organischen Polymeren enthält.
16. Saure, chromfreie wässrige Lösung eines Fluoro-Komplexes mindestens eines Elements M ausgewählt aus der Gruppe B, Si, Ti, Zr und Hf mit einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5 zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus: Zinnionen, Wismutionen, Puffersystemen für den pH-Bereich von 2,5 bis 5,5, aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Gruppen, die Donoratome enthalten, oder Derivaten solcher Carbonsäuren enthält.
17. Wässrige Lösung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine solche Menge an Fluoro-Komplex enthält, dass die Konzentration des Elements M im Bereich von 1 bis 5000 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1000 mg/l und insbesondere im Bereich von 10 bis 500 mg/l liegt.
18. Wässrige Lösung nach einem oder beiden der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Fluoro-Komplex das Element M ausgewählt ist aus der Gruppe Si, Ti, Zr und Hf und dass die wässrige Lösung im Mittel mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 5 Fluorionen pro Ion des Elements M enthält.

19. Wässrige Lösung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Fluoro-Komplex sechs Fluorionen pro Ion des Elements M vorliegen und dass die wässrige Lösung darüber hinaus noch 1 bis 1000 mg/l Fluoridionen enthält, die nicht an das Element M gebunden sind.
20. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Carbonsäure ausgewählt ist aus Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrocarbonsäuren und Carbonsäuren mit mindestens zwei Carboxylgruppen, oder Derivaten hiervon.
21. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 1000 mg/l der genannten aromatischen Carbonsäure, oder Derivaten hiervon, enthält.
22. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, 10 bis 500 mg/l Nitroguanidin enthält.
23. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 0,1 bis 5000 mg/l Nitrationen enthält.
24. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 0,1 bis 300 mg/l, vorzugsweise 1 bis 30 mg/l Kupfer- und/oder Silberionen enthält.

25. Wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht mehr als 1 mg/l organisches Polymer enthält.
26. Wässrige Lösung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 10 bis 1000 mg/l, vorzugsweise 50 bis 500 mg/l Silicium in Form von Kieselsäure-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 1 μm enthält.
27. Wässriges Konzentrat, das beim Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Wertes eine wässrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 26 ergibt.
28. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von blanken Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 26 in Kontakt bringt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche nach dem Kontakt mit der wässrigen Lösung eines Fluorokomplexes mit einer wässrigen Lösung nachspült, die eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Verbindungen oder Salzen der Elemente Cobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Titan und Zirkon und/oder aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren organischen Polymeren enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/011696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C22/34 C23C22/44 C23C22/83 B05D7/00 B05D7/14
C09D5/12 C09D5/44 C25D13/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C B05D C09D C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 433 878 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 30 June 2004 (2004-06-30) page 11, paragraph 95-100	1-6, 10, 11
Y	page 13 - page 14; examples Vgls.13, Vgls., 15; table 2	8, 12
X	EP 1 433 877 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 30 June 2004 (2004-06-30) page 7, paragraph 61 - page 8, paragraph 66	1-6, 10
X	DE 197 05 701 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 20 August 1998 (1998-08-20) page 8; examples a,d,e; table 2	1-7, 14, 15
Y	page 6, lines 22-46 page 7; examples Vgls.1,1-4; table 1	9, 22, 29
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2007

Date of mailing of the international search report

28/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

HANDREA-HALLER, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/011696

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 10 825 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26 September 1996 (1996-09-26)	16-18, 20,21, 23,25, 27,28
Y	page 4, lines 15-36; example 1 page 5, lines 1-35; examples 2,3 page 2, line 63 - page 3, line 3 page 3, lines 19,20,22-25; claims 1-9 page 3, lines 51-66; claims 10-12 page 2, lines 30-33	8,12,29
X	WO 02/10476 A (HENKEL CORP [US]; FRISTAD WILLIAM E [US]; SAAD KARIM I [US]) 7 February 2002 (2002-02-07) page 15; examples 1,2; table 1	16,17, 19-21
Y	FR 1 155 705 A (PARKER STE CONTINENTALE) 7 May 1958 (1958-05-07) page 2, paragraphs 2,4	9,22
P,X	WO 2006/071226 A (HENKEL KGAA [DE]; SERVICE DANIEL A [CA]) 6 July 2006 (2006-07-06) page 19; examples 1,2; table 1	16,17, 20,21, 27,28
A	US 6 312 812 B1 (HAUSER BRIAN T [US] ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) column 16, line 5 - column 18, line 20; tables 1,2	1-15
A	WO 00/68466 A (PPG IND OHIO INC [US]) 16 November 2000 (2000-11-16) page 6, lines 28-31 page 17, lines 1-25 page 18, lines 18-26 page 19; example 2; table 1	1-15
A	US 2004/025973 A1 (DOLAN SHAWN E [US] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) page 4, paragraph 23-31	1-15
A	US 5 641 542 A1 (MELZER JEFFREY I [US] ET AL) 24 June 1997 (1997-06-24) column 3, line 61 - column 7, line 20	1-15
A	DE 199 21 842 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]; BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 16 November 2000 (2000-11-16) page 3, lines 6-17,59-63 page 4, lines 15-22,26-30 page 4 - page 5; examples 1-13 claims 1-4	1-15
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/011696

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 148 670 A1 (KELLY TIMM L) 10 April 1979 (1979-04-10) column 13 - column 17; examples 1-14	16-29
A	US 4 273 592 A1 (KELLY TIMM L) 16 June 1981 (1981-06-16) column 7, lines 38-56 column 11, line 42 - column 19, line 31	16-29
A	DE 42 41 134 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9 June 1994 (1994-06-09) example 19	16-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/011696

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1433878	A	30-06-2004	CA 2454208 A1 CN 1510168 A US 2004170840 A1	24-06-2004 07-07-2004 02-09-2004
EP 1433877	A	30-06-2004	CA 2454042 A1 CN 1510165 A US 2004163736 A1	24-06-2004 07-07-2004 26-08-2004
DE 19705701	A1	20-08-1998	NONE	
DE 19510825	A1	26-09-1996	AU 702394 B2 AU 5144896 A BR 9607763 A CA 2216462 A1 WO 9630558 A1 EP 0817871 A1 ES 2133191 T3 JP 3812950 B2 JP 11502568 T TR 9701024 T1 US 6060122 A	18-02-1999 16-10-1996 19-01-1999 03-10-1996 03-10-1996 14-01-1998 01-09-1999 23-08-2006 02-03-1999 21-02-1998 09-05-2000
WO 0210476	A	07-02-2002	AU 8308201 A CA 2417911 A1 MX PA03000323 A	13-02-2002 07-02-2002 13-12-2004
FR 1155705	A	07-05-1958	NONE	
WO 2006071226	A	06-07-2006	NONE	
US 6312812	B1	06-11-2001	NONE	
WO 0068466	A	16-11-2000	AU 5128200 A CA 2373102 A1 EP 1181399 A1 US 6168868 B1	21-11-2000 16-11-2000 27-02-2002 02-01-2001
US 2004025973	A1	12-02-2004	NONE	
US 5641542	A1		NONE	
DE 19921842	A1	16-11-2000	AT 256765 T AU 4403400 A CA 2373089 A1 WO 0068458 A1 EP 1200641 A1 ES 2213012 T3 NO 20015445 A US 6562148 B1	15-01-2004 21-11-2000 16-11-2000 16-11-2000 02-05-2002 16-08-2004 07-11-2001 13-05-2003
US 4148670	A1		NONE	
US 4273592	A1		NONE	
DE 4241134	A1	09-06-1994	WO 9413856 A1	23-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/011696

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C22/34 C23C22/44 C23C22/83 B05D7/00 B05D7/14 C09D5/12 C09D5/44 C25D13/20		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C B05D C09D C25D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 433 878 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 30. Juni 2004 (2004-06-30) Seite 11, Absatz 95-100	1-6, 10; 11
Y	Seite 13 - Seite 14; Beispiele Vgls. 13, Vgls. 15; Tabelle 2	8, 12
X	EP 1 433 877 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 30. Juni 2004 (2004-06-30) Seite 7, Absatz 61 - Seite 8, Absatz 66 Seite 12; Beispiele 27-32; Tabelle 2	1-6, 10
X	DE 197 05 701 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 20. August 1998 (1998-08-20) Seite 8; Beispiele a, d, e; Tabelle 2 Seite 6, Zeilen 22-46	1-7, 14, 15
Y	Seite 7; Beispiele Vgls. 1, 1-4; Tabelle 1 ----- -/-	9, 22, 29
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2007		28/03/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter HANDREA-HALLER, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 10 825 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26. September 1996 (1996-09-26)	16-18, 20,21, 23,25, 27,28
Y	Seite 4, Zeilen 15-36; Beispiel 1 Seite 5, Zeilen 1-35; Beispiele 2,3 Seite 2, Zeile 63 - Seite 3, Zeile 3 Seite 3, Zeilen 19,20,22-25; Ansprüche 1-9 Seite 3, Zeilen 51-66; Ansprüche 10-12 Seite 2, Zeilen 30-33	8,12,29
X	WO 02/10476 A (HENKEL CORP [US]; FRISTAD WILLIAM E [US]; SAAD KARIM I [US]) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 15; Beispiele 1,2; Tabelle 1	16,17, 19-21
Y	FR 1 155 705 A (PARKER STE CONTINENTALE) 7. Mai 1958 (1958-05-07) Seite 2, Absätze 2,4	9,22
P,X	WO 2006/071226 A (HENKEL KGAA [DE]; SERVICE DANIEL A [CA]) 6. Juli 2006 (2006-07-06) Seite 19; Beispiele 1,2; Tabelle 1	16,17, 20,21, 27,28
A	US 6 312 812 B1 (HAUSER BRIAN T [US] ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) Spalte 16, Zeile 5 - Spalte 18, Zeile 20; Tabellen 1,2	1-15
A	WO 00/68466 A (PPG IND OHIO INC [US]) 16. November 2000 (2000-11-16) Seite 6, Zeilen 28-31 Seite 17, Zeilen 1-25 Seite 18, Zeilen 18-26 Seite 19; Beispiel 2; Tabelle 1	1-15
A	US 2004/025973 A1 (DOLAN SHAWN E [US] ET AL) 12. Februar 2004 (2004-02-12) Seite 4, Absatz 23-31	1-15
A	US 5 641 542 A1 (MELZER JEFFREY I [US] ET AL) 24. Juni 1997 (1997-06-24) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 7, Zeile 20	1-15
A	DE 199 21 842 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG [DE]; BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 16. November 2000 (2000-11-16) Seite 3, Zeilen 6-17,59-63 Seite 4, Zeilen 15-22,26-30 Seite 4 - Seite 5; Beispiele 1-13 Ansprüche 1-4	1-15

-/-

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 148 670 A1 (KELLY TIMM L) 10. April 1979 (1979-04-10) Spalte 13 - Spalte 17; Beispiele 1-14 -----	16-29
A	US 4 273 592 A1 (KELLY TIMM L) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Spalte 7, Zeilen 38-56 Spalte 11, Zeile 42 - Spalte 19, Zeile 31 -----	16-29
A	DE 42 41 134 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9. Juni 1994 (1994-06-09) Beispiel 19 -----	16-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/011696

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1433878	A	30-06-2004	CA	2454208 A1	24-06-2004
			CN	1510168 A	07-07-2004
			US	2004170840 A1	02-09-2004
EP 1433877	A	30-06-2004	CA	2454042 A1	24-06-2004
			CN	1510165 A	07-07-2004
			US	2004163736 A1	26-08-2004
DE 19705701	A1	20-08-1998	KEINE		
DE 19510825	A1	26-09-1996	AU	702394 B2	18-02-1999
			AU	5144896 A	16-10-1996
			BR	9607763 A	19-01-1999
			CA	2216462 A1	03-10-1996
			WO	9630558 A1	03-10-1996
			EP	0817871 A1	14-01-1998
			ES	2133191 T3	01-09-1999
			JP	3812950 B2	23-08-2006
			JP	11502568 T	02-03-1999
			TR	9701024 T1	21-02-1998
			US	6060122 A	09-05-2000
WO 0210476	A	07-02-2002	AU	8308201 A	13-02-2002
			CA	2417911 A1	07-02-2002
			MX	PA03000323 A	13-12-2004
FR 1155705	A	07-05-1958	KEINE		
WO 2006071226	A	06-07-2006	KEINE		
US 6312812	B1	06-11-2001	KEINE		
WO 0068466	A	16-11-2000	AU	5128200 A	21-11-2000
			CA	2373102 A1	16-11-2000
			EP	1181399 A1	27-02-2002
			US	6168868 B1	02-01-2001
US 2004025973	A1	12-02-2004	KEINE		
US 5641542	A1		KEINE		
DE 19921842	A1	16-11-2000	AT	256765 T	15-01-2004
			AU	4403400 A	21-11-2000
			CA	2373089 A1	16-11-2000
			WO	0068458 A1	16-11-2000
			EP	1200641 A1	02-05-2002
			ES	2213012 T3	16-08-2004
			NO	20015445 A	07-11-2001
			US	6562148 B1	13-05-2003
US 4148670	A1		KEINE		
US 4273592	A1		KEINE		
DE 4241134	A1	09-06-1994	WO	9413856 A1	23-06-1994